

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2001 年 12 月 6 日 (06.12.2001)

PCT

(10) 国際公開番号  
**WO 01/92417 A1**

(51) 国際特許分類<sup>7</sup>: C08L 67/02, B32B 27/36, C08J 5/18

(21) 国際出願番号: PCT/JP01/04475

(22) 国際出願日: 2001 年 5 月 28 日 (28.05.2001)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:  
特願2000-160379 2000 年 5 月 30 日 (30.05.2000) JP  
特願2000-276658 2000 年 9 月 12 日 (12.09.2000) JP  
特願2001-005078 2001 年 1 月 12 日 (12.01.2001) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): ユニチ  
カ株式会社 (UNITIKA LTD.) [JP/JP]; 〒660-0824 兵庫  
県尼崎市東本町1丁目50番地 Hyogo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 乾由起子 (INUI,

Yukiko) [JP/JP]. 松井規和 (MATSUI, Norikazu) [JP/JP].  
日置正信 (HIOKI, Masanobu) [JP/JP]. 摩嶋しげみ  
(MAJIMA, Shigemi) [JP/JP]. 楠 幹夫 (KUSUNOKI,  
Mikio) [JP/JP]. 氈受 彰 (MENJU, Akira) [JP/JP]; 〒  
611-0021 京都府宇治市宇治樋ノ尻31-3 ユニチカ株  
式会社 宇治プラスチック工場内 Kyoto (JP).

(74) 代理人: 森本義弘 (MORIMOTO, Yoshihiro); 〒550-  
0005 大阪府大阪市西区西本町1丁目10番10号 西本町  
全日空ビル4階 Osaka (JP).

(81) 指定国 (国内): CN, KR, US.

(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE,  
DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).

添付公開書類:  
— 国際調査報告書

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される  
各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語  
のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: POLYESTER FILM FOR METAL SHEET LAMINATING, METAL SHEET LAMINATED WITH THIS FILM, AND METAL VESSEL FORMED FROM THIS METAL SHEET

(54) 発明の名称: 金属板ラミネート用ポリエステルフィルム、このフィルムがラミネートされた金属板、およびこの金属板にて形成された金属容器

(57) Abstract: A polyester film for metal sheet laminating. The film comprises a blend of (I) polybutylene terephthalate or a polyester comprising it as the main ingredient with (II) polyethylene terephthalate or a polyester comprising it as the main ingredient, the contents of the polyester (I) and the polyester (II) being 80 to 40 wt.% and 20 to 60 wt.%, respectively. This film has a melting point of 200 to 223°C attributable to the polyester (I) and a melting point of 230 to 256°C attributable to the polyester (II). The film as a whole has an intrinsic viscosity of 0.75 or higher.

[続葉有]



WO 01/92417 A1



---

(57) 要約:

金属板ラミネート用ポリエステルフィルムである。ポリブチレンテレフタレート又はこれを主体とするポリエステル（I）と、ポリエチレンテレフタレート又はこれを主体とするポリエステル（II）とがブレンドされており、ポリエステル（I）の含有量が80～40質量%、ポリエステル（II）の含有量が20～60質量%である。このフィルムは、200～223℃にポリエステル（I）の融点を有するとともに、230～256℃にポリエステル（II）の融点を有する。フィルム全体の極限粘度は0.75以上である。

## 明 細 書

金属板ラミネート用ポリエステルフィルム、このフィルムがラミネートされた金属板、およびこの金属板にて形成された金属容器

## 5 技術分野

本発明は金属板ラミネート用ポリエステルフィルム、このフィルムがラミネートされた金属板、およびこの金属板にて形成された金属容器に関し、特に、この金属板に絞り加工やしごき加工を施して容器を成形するのに適した、金属板ラミネート用ポリエステルフィルム、このフィルムがラミネートされた金属板、およびこの金属板にて形成された金属容器に関する。

## 背景技術

金属缶の内外面には、腐食防止の目的で、熱硬化性樹脂を主成分とする溶剤型の塗料が塗布されるのが一般的である。しかし、溶剤型塗料は塗膜を形成するために高温での加熱が必要であり、その時に多量の溶剤が気化するため、作業の安全性および環境の面から問題がある。そのため最近では、溶剤を用いない腐食防止法として、熱可塑性樹脂による金属缶表面の被覆が提案されている。熱可塑性樹脂の中でも特にポリエステルは、加工性、耐熱性等に優れることから、ポリエステルをベースとした、特に缶の用途に好適な金属板ラミネート用フィルムの開発が進められている。

フィルムを金属板に被覆する方法としては、熱可塑性樹脂を溶融させて直接金属上に押出す方法や、熱可塑性樹脂フィルムを直接又は接着剤を介して熱圧着する方法がある。中でも、熱可塑性樹脂フ

フィルムを用いる方法は、樹脂の取扱いが容易で作業性に優れ、かつ、樹脂膜厚の均一性にも優れるために、有効な手法とされている。また中でも、接着剤を介した方法では環境面やコストの問題があるために、フィルムを直接熱圧着する方法が有利であり注目されている。

- 5      熱可塑性樹脂フィルムを被覆した金属缶は、鋼板、アルミ板等の金属板（メッキ等の表面処理を施したものを含む）に熱可塑性樹脂フィルムをラミネートした、ラミネート金属板を成形加工して製造される。

- 10      このような用途に用いられる熱可塑性樹脂フィルムには、（a）金属板との熱ラミネート性がよいこと、（b）缶の成形性に優れていること、つまり、缶の成形時にフィルムの剥離、亀裂、ピンホール等の発生がないこと、（c）缶成形後の印刷、レトルト殺菌処理および長期の保存の際に脆化しないこと、（d）内容物の保味保香性に優れること等の数々の特性が同時に要求される。

- 15      このような金属板ラミネート用熱可塑性樹脂フィルムとしてのポリエステルフィルムとして、熱ラミネート性を付与したものや、缶の成形性を向上させる目的で他の成分を混合したり共重合したもの等、いくつかの種類が提案されている。

- 20      例えば、（A）ポリエチレンテレフタレート（PET）に他の成分を共重合したものがJP-B-8-19245、JP-B-8-19246、日本国特許第2528204号等に記載されている。また、（B）融点が210～245℃のエチレンテレフタレートの主たる繰返し単位とする共重合ポリエステル99～60質量%と、ポリブチレンテレフタレート（PBT）もしくはその共重合体1～  
25      40質量%とを配合したものが、日本国特許第2851468号、

J P - A - 5 - 1 8 6 6 1 2、J P - A - 5 - 1 8 6 6 1 3 にそれぞれ開示されている。

(C) J P - A - 1 0 - 3 1 6 7 7 5 には、共重合ポリエステル 9 9 ~ 6 0 質量%と、融点 1 8 0 ~ 2 2 3 °C のブチレンテレフタレート  
5 ートを主とするポリエステル 1 ~ 4 0 質量%とからなり、極限粘度が 0 . 6 8 以上かつ 0 . 7 5 未満であるフィルムが開示されている。  
また、(D) J P - B - 7 - 8 4 5 3 2 には、極限粘度が 0 . 7 5 以上であるポリエステルフィルムが開示されている。さらに、(E) J P - A - 1 1 - 2 7 9 2 9 4 には、エチレンテレフタレート単位  
10 が少なくとも 9 0 モル%であり、還元粘度が 0 . 8 ~ 1 . 1 d l / g であるポリエステルフィルムが開示されている。

しかしながら、(A) のフィルムは、P E T を共重合化し、低融点化、低結晶化することにより、熱ラミネート性と成形性は改良されるものの、缶成形後の熱処理およびレトルト殺菌処理時に脆化し、  
15 耐衝撃性が低下するという問題がある。

(B) のフィルムは、P B T 系の樹脂を配合することにより、熱ラミネート性と上記の缶成形後の脆化性や耐衝撃性は向上するが、金属との熱ラミネート性や接着性が十分ではなく、特に絞り成形性やしごき成形性等の高次加工成形性が十分ではない。

20 (C) のフィルムは、極限粘度が 0 . 6 8 以上かつ 0 . 7 5 未満と低いレベルにあるため、より厳しい絞りしごき加工に対する変形追随性が不足している。しかも樹脂成分が実質的に P B T 成分として 4 0 質量%以下であるため、フィルムの結晶化特性が不足し、レトルト処理に対する耐性、処理後の長時間保存における安定性、耐  
25 衝撃吸収性の面で必ずしも十分なものとはいえない。

(D)では、極限粘度が0.75以上のポリエステルフィルムを用いることを提案しており、耐レトルト性、耐衝撃性、内容物の味の変質防止性に効果があると記載されている。

詳細には、ポリマーとして、PET、ポリエチレンナフタレート、  
5 ポリシクロヘキサンジメチレンテレフタレートの主成分とする共重合  
合体で、かつ均一系であるポリマーが提案されている。しかし、熱  
ラミネート性に加え、より厳しい高加工変形追随性、加工治具との  
粘着性、レトルト処理後の長期保存安定性など、相反する特性を具  
備することが必要な最近の高パフォーマンスを要求される缶用フィ  
10 ルムとしては、このような単一の組成の均一ポリマー系ですべての  
特性を満足することは困難となっている。

(E)では、エチレンテレフタレート単位が少なくとも90モル%  
あり、還元粘度が0.8~1.1dl/gであり、絞りしごき加工  
に耐え、沸騰水につけても白化しにくいポリエステルフィルムを提  
15 案している。このポリエステルフィルムは、沸騰水に対する耐性は、  
耐熱性、耐熱水性の高いエチレンテレフタレート単位を90モル%  
以上含ませることで対応し、また、金属との接着性は、3モル以上、  
10モル未満の共重合成分の導入によって対応している。

しかしながら、このポリマーは、均一系ポリマーの技術範疇にあ  
20 るもので、(E)と同様の限界があるものであり、最近の高速かつ  
高加工の際の変形追随性の要求に対して十分な対応の出来るものとは  
なっていない。詳細には、変形追随性を重視すると、ポリエステ  
ル中の共重合成分濃度を高くせざるを得ず、その結果、缶加工時の  
治具との粘着性が増して生産性を阻害したり、缶としての耐レトル  
25 ト性や、長期保存安定性を阻害することにならざるを得ない。

これに対して、本発明者らは、先に、P B Tまたはこれを主体とするポリエステル（I）90～45質量％と、P E Tまたはこれを主体とするポリエステル（I<sub>1</sub>I）10～55質量％とからなる二軸延伸フィルムを提案している（J P - A - 9 - 1 9 4 6 0 4、J P - A - 1 0 - 1 1 0 0 4 6）。これらにおいて提案されたフィルムは、結晶化度が高く、かつ比較的低温で熱圧着でき、しかも得られたラミネート金属板は加工性に優れている。また、レトルト殺菌処理時および長時間の保存後においてもフィルムが脆化せず、耐衝撃性にも優れている。

10      また、W O 9 5 / 1 5 9 9 3には、エチレンテレフタレート単位を主たる繰り返し単位とするポリエチレンテレフタレートと、ブチレンテレフタレート単位を主たる繰り返し単位とするポリブチレンテレフタレートとが均一に混合されたポリエステル組成物から形成されたポリエステルフィルムが提案されている。このポリエステル  
15      フィルムは、結晶化温度と、二次転移温度と、面配向係数とが所定の範囲となるように規定されることで、金属板に融着積層された後にレトルト処理が施されても白斑の発生が認められないという特長を有する。

しかし、最近、製缶速度の増大、缶サイズの大容量化、缶の薄肉  
20      化の要求が進みつつあり、このため絞り加工やしごき成形時の金属の変形加工比がさらに増大しつつあること、また加工治具との摩擦が更に大きくなることから、特に厳しい変形を伴う缶の胴部において、上記本発明者らの提案にかかるフィルムを使用しても、ラミネート金属板の製造条件、最終缶の成形加工条件の微妙な揺らぎによ  
25      ってはフィルムが白化したりミクロクラックが発生したりする問題

が新たに生じた。

また、加工比の増大によって生じたフィルムの残留ひずみによって金属との部分的な接着不良にもとづく剥離が生じ、内容物の保護性に懸念が生ずる場合も想定されている。また、製缶時の絞りしごき加工治具とフィルムとの粘着が生じ、缶成形時に缶胴部が破断する問題が指摘されるなど、更に厳しい加工条件下でも性能の維持できるフィルムへの改善が望まれるに至っている。さらに、缶が冷却される清涼飲料に拡大利用されるに及んで、缶の落下や、加工流通段階での衝撃的外力が加わった場合の、ラミネートフィルムの耐衝撃性が強く要望されるようになってきている。また、缶の保存期間が長いこともあり、長期間冷却保存されたり、冬場に加温保存されたりした場合の長期安定性も重要な性質である。このようにフィルムラミネート缶の利用範囲が増大するとともに、フィルムやそれをラミネートし成形された缶に対する要求性能はますます高度化してきているのが現状で、それに適したフィルムの開発と改良が早急に要求されている。

## 発明の概要

本発明の目的は、金属板との熱ラミネート性に優れ、缶の成形性すなわち特に絞り成形やしごき成形等の高次加工性に優れ、耐衝撃性に優れ、さらに内容物の保味保香性にも優れた、フィルムラミネート金属缶に好適な金属ラミネート用ポリエステルフィルム、ラミネート金属板およびそれを用いた金属容器を提供することにある。

この目的を達成するため本発明の金属板ラミネート用ポリエステルフィルムは、ポリブチレンテレフタレート又はこれを主体とする

ポリエステル（Ⅰ）と、ポリエチレンテレフタレート又はこれを主体とするポリエステル（Ⅱ）とがブレンドされており、ポリエステル（Ⅰ）の含有量が80～40質量％、ポリエステル（Ⅱ）の含有量が20～60質量％であり、フィルムが200～223℃に  
5   ポリエステル（Ⅰ）の融点を有するとともに、230～256℃に  
ポリエステル（Ⅱ）の融点を有し、フィルム全体の極限粘度が0.75以上である。

このような構成であると、優れた熱ラミネート性、成形性、特に  
絞成形やしごき成形等の高次加工性を有するとともに、成形後の  
10   耐衝撃性や耐レトルト性にも優れた金属缶の被覆に好適な、金属板  
ラミネート用ポリエステルフィルムを提供することができる。

#### 図面の簡単な説明

図1は、本発明にもとづく金属ラミネート用ポリエステルフィル  
15   ムのNMRチャートにおけるエステル交換に起因するピークを示す  
図である。

#### 発明の開示

以下、本発明について詳細に説明する。

20   本発明において、PBT主体のポリエステル（Ⅰ）とは、PBT  
又はこれに他の成分を共重合したものを指す。ポリエステル（Ⅰ）  
とポリエステル（Ⅱ）とをブレンドしたフィルムにおいて、ポリ  
エステル（Ⅰ）の融点は200℃以上、223℃以下であることが  
必要である。ポリエステル（Ⅰ）の融点が200℃より低いと、ポ  
25   リエステルとしての結晶性が低く、結果としてフィルムの耐熱性が

低下する。

共重合 P B T を用いる場合には、融点が上記範囲内となるように共重合の割合や共重合成分の構造を選択すればよいが、全アルコール成分に対し、1,4-ブタンジオールが80モル%以上であることが好ましく、特に90モル%以上が好ましい。1,4-ブタンジオールが80モル%未満であると、結晶性、特に結晶化速度が低下し、レトルト処理後の耐衝撃性やバリアー特性が低下する。

共重合成分としては、特に限定されないが、酸成分としてイソフタル酸、フタル酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、5-ナトリウムスルホイソフタル酸、シュウ酸、コハク酸、アジピン酸、セバシン酸、アゼライン酸、ドデカン二酸、ダイマー酸、無水マレイン酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、シトラコン酸、メサコン酸、シクロヘキサレンジカルボン酸等のジカルボン酸、4-ヒドロキシ安息香酸、 $\epsilon$ -カプロラクトンや乳酸などが挙げられる。

また、アルコール成分としては、エチレングリコール、ジエチレングリコール、1,3-プロパンジオール、ネオペンチルグリコール、1,6-ヘキサジオール、シクロヘキサジメタノール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール、ビスフェノール A やビスフェノール S のエチレンオキシド付加体等が挙げられる。

さらに、トリメリット酸、トリメシン酸、ピロメリット酸、トリメチロールプロパン、グリセリン、ペンタエリスリトール等の3官能化合物等を少量用いてもよい。これらの共重合成分は2種以上併用してもよい。

本発明のフィルムにおいて、PET 主体のポリエステル (I I)

としては、PET、又はPETに他の成分を共重合したものを挙げることができるが、ポリエステル（II）とポリエステル（I）とをブレンドしたフィルムにおいて、ポリエステル（II）の融点は230～256℃の範囲であることが必要であり、好ましくは2356～256℃の範囲である。さらに好ましくは、246～256℃の範囲である。

融点が230℃未満であると、結晶性が低下し、レトルト処理後に白化や白斑が発生したり、レトルト処理後の耐衝撃性が低下したりする。融点が256℃を超えると、熱ラミネート性が低下する。

10 特に、ポリエステル（II）の融点が246℃以上であると、耐熱性、レトルト処理後の耐衝撃性および長期保存後の耐衝撃性が向上する。また、缶加工時の治具との融着トラブルや、缶胴部の加工途中における破断トラブルの低減に効果がある。

PETに共重合することができる成分としては、特に限定されず、

15 ポリエステル（I）の場合と同様の化合物を例示できる。

本発明のフィルム全体の極限粘度（IV）は、0.75以上であることが必要である。極限粘度が0.75未満では、フィルムの実用性能が不足し、特に缶の高次加工時に破断し、生産性を極端に悪化させる。特に缶の容量が大きい場合には、そのためにラミネート

20 金属板から缶に絞りしごき加工してゆく過程でフィルムの変形加工度が大きくなるため、それに追従できず、フィルム層にボイドが発生したりクラックが発生したりして、外部からのわずかな衝撃によってすらフィルム層の剥離やクラックの成長が助長される。このため、缶の内面に用いられた場合には、内容物と缶の金属とが直接接

25 触することになり、その結果、保味保香性が低下したり、フレーバ

一性に問題が生じたりする。また缶の外面に用いられた場合においては、ボイドによりフィルムが白化した部分では、印刷外観が悪くなる。また、ボイドやクラックによって、長期保存時に缶が腐食してくる問題を生じる恐れがでる。

- 5      詳細には、極限粘度は樹脂の分子量の表現方法の一つであり、極限粘度が高いことは分子量が高いことを表す。一般的には、極限粘度すなわち分子量が高いと、流動性が低下し、また金属板への熱ラミネート性や密着性が低下するが、強度や耐衝撃性は向上する。これに対し、本発明のポリエステルフィルムは、P B T / P E T と
- 10    という特定の組成物の系であることにより、極限粘度を高くしても、金属板への熱ラミネート性や密着性の低下を小さくしたうえで、強度や衝撃性を高くできるという特長を有する。換言すると、金属容器ととしての缶に適用するときの特性としては、P B T / P E T 系で極限粘度を 0 . 7 5 以上と高くすることにより、熱ラミネート性
- 15    性や密着性を保持しつつ、缶胴部の絞りしごき加工等の加工への追従性に優れたものとすることができる。

- なお、上述の W O 9 5 / 1 5 9 9 3 では、本発明と同様の P B T / P E T 系の組成物を用いた金属缶貼合せ被覆用ポリエステルフィルムが開示されている。しかし W O 9 5 / 1 5 9 9 3 では、極限粘
- 20    度については全く示唆がなく、対象が缶蓋であるために、本発明のように缶胴部に適用するもののような加工への追従性を必要とせず、このため加工への追従性については記載が行われていない。本発明ではフィルム全体の極限粘度が 0 . 7 5 以上であることが必要である。特に W O 9 5 / 1 5 9 9 3 では、目的とする結晶化特性について
- 25    では、極限粘度の影響はあるものの小さく、その効果としては極限

粘度が低いほど逆に結晶化速度が上昇して良好な結果が得られる。

本発明のポリエステルフィルムを製造するために用いられる原料  
ポリエステルの極限粘度は、ポリエステル（I）では0.70以上  
が好ましく、さらに0.75～1.6が好ましい。ポリエステル（I  
5 I）では、0.60以上が好ましく、さらに0.65～1.0が好  
ましい。また、ポリエステル（I）とポリエステル（II）とを溶  
融混合した後の極限粘度は、0.75以上であることが必要である  
が、1.2以下の範囲であることが好ましい。

極限粘度が上記範囲を超えて高い場合には、フィルムの生産工程  
10 において樹脂のための溶融押出機にかかる負荷が大きくなり、この  
ため生産速度を犠牲にせざるを得なかったり、押出機中の樹脂の溶  
融滞留時間が長くなりすぎてポリエステル樹脂間の反応が進みすぎ  
たりして、フィルムの特性の劣化を招き、結果的に、フィルムがラ  
ミネートされた金属板の物性低下をもたらす。また、極限粘度の高  
15 いものは、重合時間や重合プロセスが長く、このためコストを押し  
上げる要因ともなる。

原料のポリエステルの重合方法は特に限定されず、例えば、エス  
テル交換法、直接重合法等で重合することができる。エステル交換  
触媒としては、Mg、Mn、Zn、Ca、Li、Tiの酸化物、酢  
20 酸塩等が挙げられる。また、重縮合触媒としては、Sb、Ti、Ge  
の酸化物、酢酸塩等の化合物が挙げられる。

重合後のポリエステルは、モノマーやオリゴマー、副生成物のア  
セトアルデヒドやテトラヒドロフラン等を含有しているため、減圧  
もしくは不活性ガス流通下、200℃以上の温度で固相重合するこ  
25 とが好ましい。

ポリエステル重合においては必要に応じ添加剤、例えば酸化防止剤、熱安定剤、紫外線吸収剤、帯電防止剤等を添加することができる。酸化防止剤としては、例えばヒンダードフェノール系化合物、ヒンダードアミン系化合物等を、熱安定剤としては、例えばリン系化合物等を、紫外線吸収剤としては、例えばベンゾフェノン系化合物、ベンゾトリアゾール系の化合物等を挙げることができる。また、異なるポリエステル間の反応抑制剤として、従来知られているリン系化合物を重合前、重合中、重合後に添加することが好ましい。特に、固相重合前の溶融重合終了時の添加がさらに好ましい。

10 本発明において、フィルムにおけるポリエステル（I）とポリエステル（II）とは、 $(I) / (II) = 80 \sim 40 / 20 \sim 60$ （質量％）の範囲であることが必要である。さらに好ましくは $(I) / (II) = 70 \sim 55 / 30 \sim 45$ （質量％）の範囲である。

15 フィルムにおけるポリエステル（I）が80質量％を超えると、結晶性の高いポリエステル（I）の特性が顕著に発現して、フィルムラミネート金属板の成形性が低下し、また耐衝撃性も悪くなる。ポリエステル（I）が40質量％未満の場合には、結晶化速度が低下し、このためレトルト処理後の物性が低下する。

20 特に、ポリエステル（I）の含有量が70～55質量％の範囲の場合には、ラミネート金属板を高速で高次の絞りしごき加工を行う場合の成形加工追随性が良好で、フィルムの無理な変形によるボイドの発生による白化現象やマイクロクラックの発生が無く、且つ金属との接着性に優れ、得られる缶の耐衝撃性とレトルト処理後の物性バランスがとれる。その結果、缶の内面に使用される場合には、耐  
25 食性がよく、内容物の保護性、保味保香性、フレーバー維持性に優

れたものとなる。また、缶の外面に用いられる場合には、さびの発生がなく、また印刷図柄の光沢度がよいなど、商品価値の高い製品が得られる。

本発明のフィルムの末端カルボキシル基濃度は、30当量／トン  
5 以下が好ましい。末端カルボキシル基濃度がこれより大きい場合には、フィルム表面の金属治具との密着性が増し、缶の絞り、しごき加工工程での滑りが悪くなって、缶の生産速度が高速化するに従い生産性を低下させることとなる。また、理由は不明だが、末端カルボキシル基濃度が高い場合は、フィルムの表面硬度が低くなり、缶  
10 加工時にフィルムに傷がつきやすく、フィルム層が削れ易くなって、金属缶の表面光沢を減じせしめたり、悪い場合は、金属面が露出してしまう。金属面が露出すると、耐腐食性が低下したり、食品の味に影響を与えて保味保香性を低下させたりする。また、カルボキシル基はフィルム中で低分子化合物の発生を助長し、これが食品中に  
15 移行して結果的に保味保香性を低下させる原因ともなる。

末端カルボキシル基の濃度を制御する方法としては、溶融重合で得たプレポリマーを、そのガラス転移温度以上かつ融点以下の温度に加熱し、不活性気体の流通下または真空下で固相重合を実施する方法で得た原料を用いることが挙げられる。あるいは、カルボキシル  
20 ル末端基と反応するいわゆる末端封鎖剤を添加する方法や、ポリマーの溶融温度を極力低くする方法や、ポリマーの含有水分を出来るだけ低くする方法などが挙げられる。あるいは、これらの方法を組み合わせることで濃度制御を実現できる。しかし、これらの方法に限らず、実質的に末端カルボキシル基濃度を低減できる技術であればよい。  
25

本発明のフィルムにおいて、ポリエステル（Ⅰ）とポリエステル（Ⅱ）のエステル交換指数（測定法は後述）は、1～10%、さらに2～7%であることが好ましい。

詳細には、本発明のフィルムは、主としてPBT（構成単位BD  
5 -TPA-BD）とPET（構成単位EG-TPA-EG）の混合組成からなるフィルムであり、これらPBTとPETとは融点以上の温度で溶融混合される。その際にモノマーの結合部であるエステル結合の交換反応が進行し、それによって原料樹脂では存在していないBD-TPA-EGの構成単位が発生する。その発生の程度を  
10 数値で表したのがエステル交換指数で、これは溶融温度、溶融時間、原料中の触媒量等によって異なる。エステル交換反応が進行すると、ガラス転移温度が低下し、結晶化度が低下し、また昇温結晶化速度が飛躍的に増大する。

ガラス転移温度が低下したり結晶化度が低下したりすると、製缶  
15 時のかじり性が悪化する。昇温結晶化速度が増大すると、缶成形の際の結晶化を促進して、フィルムの白化や破断の原因となる。

換言すると、エステル交換率が高くなって、ポリエステル（Ⅰ）と（Ⅱ）の構成成分のランダム化が進行した場合は、特にエステル交換指数が10%を超えた場合は、フィルムの融点が低下し、耐  
20 熱性が低下する。また、成形加工時の延伸に伴う結晶化速度が著しく速くなって成形加工性が低下する。

逆にエステル交換指数が1%以下の場合は、ポリエチレンテレフタレート成分がその性質を保持したまま、その中に結晶性の高いPBTが存在するために、フィルムの変形追随性が悪く、金属板の成  
25 形加工性が低下する。

このエステル交換指数が好ましい範囲内であれば、結晶化速度が速くなり過ぎずに、金属板を缶へ成形加工する際に加工治具と粘着せず、摩擦が小さくなって、得られる缶表面の均一性が増す。

エステル交換指数を上記範囲内に調整する方法は、特に限定されないが、押出機内でのポリエステル（I）と（II）の溶融温度、  
5 押出機内での混練度、押出機内での滞留時間等を調整する方法が挙げられる。PBTとPETとの溶融混合方法は、特に限定されず、ブレンドした原料チップを同一の押出機中で混合溶融する方法や、各々別々の押出機で溶融させた後に混合する方法等が挙げられるが、  
10 エステル交換反応の制御の面からは後者の方法が好ましい。またエステル交換はポリエステルの重合触媒の種類、量、その残存活性度によっても大きく影響される。したがって、触媒の選択、量の適正化を図ることが重要である。また、リン化合物などの触媒活性抑制剤を添加する等の技術を併用することもできる。

15 本発明のフィルムは、PBTの残存指数（測定法は後述）が40～75%であることが好ましい。PBTの残存指数が40%より小さいと、フィルムの結晶性が低下するために、缶の耐食性が低下し、保味保香性が低下する場合がある。また、75%より大きいと、レトルト処理後のフィルムの密着性が低下し、耐衝撃性が低下すること  
20 がある。

このPBT残存指数は、エステル交換指数と同様にフィルムを形成する樹脂の構成単位すなわちここではPBTに着目したものであり、PBTとPETとの溶融混合後のBD-TPA-BD単位の残存程度を数値で表したものである。この値を規定することにより、  
25 缶の成形性に及ぼす共重合量の影響を考慮することができる。材料

の融点が特定範囲内であれば、共重合は可能であるものの、B D - T P A - B D 単位は一定値以上が必要であり、P B T 残存指数が低下すると、上記のようにフィルムの結晶性が低下する。

5 P B T 残存指数は、エステル交換指数が同じであれば、フィルム原料の共重合量に依存する。フィルム原料として共重合した P B T を用いる場合には、共重合していない P B T を用いる場合以上にエステル交換を抑えて、溶融混合の際の反応を比較的抑えるようにすることが必要である。

10 また、本発明のフィルムは、非晶状態からの昇温結晶化ピーク温度 ( $T_c$ ) が  $60 \sim 100^\circ\text{C}$  であることが好ましく、 $60 \sim 90^\circ\text{C}$  であることがいっそう好ましい。

$T_c$  が  $100^\circ\text{C}$  を超えると、レトルト殺菌処理の際に脆化するだけでなく、白斑が生じフィルムの見栄えが悪くなる場合がある。また、 $T_c$  が  $60^\circ\text{C}$  を下回ると、成形温度が高い場合に成形性に劣る  
15 場合があり、また、内容物の保味保香性も低下する。

さらに本発明のフィルムは、 $60 \sim 100^\circ\text{C}$  での昇温結晶化指数 ( $C_p$ ) が  $0 \text{ J} / \text{g} \cdot ^\circ\text{C}$  以上であることが好ましい。

$C_p$  が  $0 \text{ J} / \text{g} \cdot ^\circ\text{C}$  未満の場合には、結晶化開始温度付近での結晶化速度が速くなりすぎて、成形性が悪化し、絞り成形やしごき成形等  
20 の高加工性の際に白化したり、ピンホールやクラックが発生し易い。ここで、 $60 \sim 100^\circ\text{C}$  とは、缶の成形が通常行われている温度範囲であり、成形温度範囲での  $C_p$  が  $0 \text{ J} / \text{g} \cdot ^\circ\text{C}$  以上であることが重要である。

この  $C_p$  は、非晶状態から昇温した際の結晶化速度の指標として  
25 用いることができるものであって、結晶化が進行する状態において

は、フィルムの温度が 1℃上昇する際に放出する熱量に対応しており、昇温結晶化時の  $C_p$  が小さいほど結晶化速度が高いことになる。 $C_p$  の値は、原料樹脂の結晶化特性や粘度、そのエステル交換指数や  $IV$ 、添加剤の種類や量に依存する。

- 5       $PBT$  と  $PET$  とを溶融混合するときに、高い溶融温度下もしくは高せん断下で長時間混合した場合には、エステル交換反応や分解反応が進行して、混合物の特性が大きく変化する。特に、エステル交換が進行しすぎると、融点やガラス転移温度が低下し、かつ昇温結晶化指数も  $0\text{ J/g} \cdot ^\circ\text{C}$  以下になる。その結果、ポリエステル (I)
- 10    およびポリエステル (II) によるフィルムの優れた特性が消失し、耐熱性や成形性が低下する。

- 昇温結晶化指数 ( $C_p$ ) の値は、エステル交換指数に大きく影響されるとともに、 $IV$  にも影響される。 $IV$  が低いと、結晶化速度は速くなる。またフィルムを形成する樹脂中の添加剤が結晶核になるために、この添加剤の種類や量によっても影響される。
- 15

- 本発明のフィルムは、結晶化速度の非常に速い  $PBT$  と、 $T_g$  付近の結晶化速度が極端に遅い  $PET$  を一定の状態にブレンドすることで、 $T_g$  付近での結晶化速度を制御したものである。つまり、本発明によると、 $T_g$  付近で結晶化するが、その速度は比較的ゆっくりと制御され、しかも結晶化度が高いという、一般に単一系では得られない特異な性能を有したフィルムが得られる。
- 20

また、本発明のフィルムは、昇温結晶化ピーク温度での破断伸度が 100% 以上であることが好ましい。伸度が 100% 未満の場合には缶の成形性に劣る場合がある。

- 25      本発明のフィルムの製造に際しては、ポリエステル (I) と (I

- I) とを適正な比率にブレンドし、押出機にて 250～280℃の温度で 3～15 分間熔融混合した後、T ダイを通じてシート状に押出す。このシートを室温以下に温度調節した冷却ドラム上に密着させて冷却し、得られた未延伸フィルムをその後同時 2 軸延伸機に導
- 5 き、50～150℃の温度で機械方向 (MD) および横方向 (TD) に夫々 2～4 倍程度の延伸倍率となるよう二軸延伸し、さらに TD の弛緩率を数%として、80～220℃で数秒間熱処理を施すことによって、製造することができる。同時延伸機に導く前に、1～1.2 倍程度の予備縦延伸を施しておいてもよい。
- 10 このフィルムは、逐次延伸法によっても製造することが出来る。その方法を概説すると、前記未延伸フィルムをロール加熱装置や赤外線等を用いて加熱し、縦方向に延伸して縦延伸フィルムを得る。延伸は 2 個以上のロール周速差を利用し、ポリエステルのガラス転移点 (T<sub>g</sub>) から、この T<sub>g</sub> より 40℃高い温度までの範囲で実施
- 15 する。延伸倍率は、2.5 倍以上かつ 3.6 倍以下とするのが好ましい。縦延伸されたフィルムは、続いて、横延伸、熱固定、熱弛緩の処理を連続的に順次施されて、二軸配向フィルムとなる。このとき横延伸は、ポリエステルの T<sub>g</sub> から、この T<sub>g</sub> より 40℃高い温度までの範囲で開始するのが好ましい。横延伸時の最高温度は、ポ
- 20 リエステルの融点 (T<sub>m</sub>) より (100～40)℃低い温度であることが好ましい。横延伸の倍率は、最終的なフィルムの要求物性に依存して調整されるが、2.7 倍以上、好ましくは 3.0 倍以上、さらに好ましくは 3.6 倍以上とするのがよい。延伸に続く熱固定処理時にフィルム幅方向に 2～20%の伸張を加えてもよいが、そ
- 25 の伸張率はトータルの延伸倍率の中に含まれることが好ましい。熱

固定処理後、フィルムの熱収縮特性を調整するためフィルムの幅を連続的に縮める処理（リラックス処理と呼ぶ）を行い、その後フィルムをその  $T_g$  以下に冷却して、二軸延伸フィルムを得る。

延伸後の熱処理は、フィルムの寸法安定性を付与するために必要な工程であるが、その方法としては、熱風を吹き付ける方法、赤外線照射する方法、マイクロ波を照射する方法等の公知の方法を用いることができる。このうち、均一に精度良く加熱できることから熱風を吹き付ける方法が最適である。

フィルム製造時や製缶時の工程通過性をよくするため、原料にシリカ、アルミナ、カオリン等の無機滑剤を少量添加したうえで製膜して、フィルム表面にスリップ性を付与することが望ましい。さらに、フィルム外観や印刷性を向上させるため、たとえば、フィルムにシリコン化合物等を含有させることもできる。

フィルムにおけるこのような無機滑剤の含有量は、0.001～0.5質量％が好ましく、0.05～0.3質量％がさらに好ましい。また、滑剤の機能と併用して、隠蔽性の目的から二酸化チタンを20％程度まで添加することも出来る。特に同時二軸延伸においては40％を超える二酸化チタンを添加しても延伸フィルムを得ることができる。

本発明のポリエステルフィルムは、鋼板、アルミ等の金属板に熱ラミネートされる。ラミネートする対象としての金属板としては、クロム酸処理、リン酸処理、電解クロム酸処理、クロメート処理等の化成処理や、ニッケル、スズ、亜鉛、アルミ、砲金、真鍮、その他の各種メッキ処理などを施した鋼板を用いるのが好適である。

本発明のフィルムには、金属板との熱圧着性及びその後の密着性

を更に向上させる目的で、共押出法、ラミネート加工、あるいはコーティング加工により、接着層を設けることができる。接着層の厚さは、乾燥膜厚で  $5\text{ }\mu\text{m}$  以下が好ましく、 $1\text{ }\mu\text{m}$  以下がより好ましい。接着層は、特に限定されないが、エポキシ樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリエステル樹脂、これらの樹脂を変成させた各種変性樹脂からなる熱硬化性樹脂層等であることが好ましい。

フィルムにおける金属板に熱圧着させる面とは反対側の面には、金属缶体の外観や印刷性を向上させたり、フィルムの耐熱性や耐レトルト性等を向上させたりするために、1種もしくは2種以上の樹脂層を設けることができる。これらの樹脂層は、共押出法、ラミネート加工、コーティング加工等により設けることができる。

本発明のフィルムを金属板にラミネートする際には、金属板を予め  $160\sim 250\text{ }^{\circ}\text{C}$  まで予熱しておき、この予熱された金属板とフィルムとを、金属板より  $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、更には  $50\text{ }^{\circ}\text{C}$  以上低く温度制御されたロールによって圧接して熱圧着させ、その後、室温まで冷却する。これにより、フィルムがラミネートされた金属板が連続的に製造される。

金属板の予熱方法としては、ヒーターロール伝熱方式、誘導加熱方式、抵抗加熱方式、熱風伝達方式等があげられ、特に、設備費及び設備の簡素化を考慮した場合、ヒーターロール伝熱方式が好ましい。

ラミネート後の冷却方法としては、水等の冷媒中に浸漬する方法や冷却ロールと接触させる方法等を用いることができる。

以上のようにして得られた金属板は、そのまま加工処理を施してもよいが、ポリエステルの融点より  $10\sim 30\text{ }^{\circ}\text{C}$  高い温度で熱処理

後急冷して、ポリエステルフィルムを非晶状態にすることにより、さらに高い加工性を付与することができる。

換言すると、金属容器としての缶の成形性は、非晶状態の結晶性に大きく影響される。詳細には、缶の成形の際には、ポリエステル  
5 フィルムを積層した金属板を、円柱状またはその特殊形に、変形させるかまたは絞って、しごき加工を施すことになる。その際に、ポリエステルフィルムにおける金属板との接着側は、非晶状態もしくはそれに近い状態となっていることが多い。特に、接着剤を介在させずに熱接着する場合は、非晶状態の割合が高くなる。また、絞り、  
10 しごき加工性を向上させるためには、樹脂の一部または全部を非晶化することが行われている。公知の技術においては、厳しい絞り、しごき加工に耐え得る成形性と、耐衝撃性や耐レトルト性などの缶の品位とを両立させることは困難であったが、本発明においては、上述のようにフィルムの非晶状態における昇温結晶化ピーク温度や  
15 昇温結晶化指数に着目することにより、これらを両立させることが可能となる。

金属容器としては、飲食料を充填して使用に供することができ得る形態にまで加工処理が施された金属容器すなわち缶が挙げられる。また、この金属容器の一部分、例えば巻き締め加工が可能な形状に  
20 成形された缶蓋も、本発明においては広く金属容器に含まれる。

特に、厳しいネックイン加工が施される３ピース缶（３Ｐ缶）の缶胴部材や、絞りしごき加工によって製造される２ピース缶（２Ｐ缶）の缶胴部材として用いられる場合に、本発明のフィルムの優れた加工性が発揮される。

25 本発明のフィルムを用いた金属容器としての缶は、その優れた耐

レトルト性、フレーバー性、耐食性から、コーヒー、緑茶、紅茶、ウーロン茶、各種加工食品等の内容物を充填する場合に適している。

## 実施例

5 次 に、実施例によって本発明を具体的に説明する。

下記の実施例及び比較例におけるフィルムの原料、および、特性値の測定法は、次の通りである。

### (1) 原料

10

#### ポリエステル (I)

A-1 : 固相重合を施した P B T であって、I V 1 . 4 0 d l / g、T m 2 2 3 °C、T i 触媒 4 0 p p m 含有、C O O H 基 5 当量 / トン。

15

A-2 : 固相重合を施した P B T であって、I V 1 . 2 2 d l / g、T m 2 2 3 °C、T i 触媒 4 0 p p m 含有、C O O H 基 7 当量 / トン。

20

A-3 : 固相重合を施した P B T であって、I V 1 . 0 8 d l / g、T m 2 2 3 °C、T i 触媒 4 0 p p m 含有、C O O H 基 7 当量 / トン。

A-4 : 固相重合を施した P B T であって、I V 0 . 9 4 d l / g、T m 2 2 3 °C、T i 触媒 1 0 0 p p m 含有、C O O H 基 1 2 当量 / トン。

25

A-5 : 固相重合を施していない P B T であって、I V 0 . 9 0 d l / g、T m 2 2 3 °C、T i 触媒 4 0 p p m 含有、C O O

H基 35当量/トン。

A-6 : 固相重合を施したPBTであって、IV 0.80dl/g、Tm 223℃、Ti触媒 40ppm含有、COOH基 15当量/トン。

5 A-7 : 固相重合を施していないPBTであって、IV 0.65dl/g、Tm 223℃、Ti触媒 100ppm含有、COOH基 50当量/トン。

A-8 : 固相重合を施したPBTであって、セバシン酸 (SEA) を5mol%共重合し、IV 0.92dl/g、Tm 217℃、  
10 Ti触媒 40ppm含有、COOH基 18当量/トン。

A-9 : 固相重合を施していないPBTであって、SEAを12mol%共重合し、IV 0.95dl/g、Tm 204℃、Ti触媒 30ppm含有、COOH基 30当量/トン。

A-10 : 固相重合を施したPBTであって、イソフタル酸 (IPA) を5mol%共重合し、IV 1.05dl/g、Tm 216℃、Ti触媒 40ppm含有、COOH基 23当量/トン。  
15

ポリエステル (II)

B-1 : 固相重合を施したPETであって、IV 0.90dl/g、Tm 255℃、Ge触媒 40ppm含有、COOH基 10当量/トン。  
20

B-2 : 固相重合を施したPETであって、IV 0.75dl/g、Tm 255℃、Ge触媒 40ppm含有、COOH基 15当量/トン。

25 B-3 : 固相重合を施したPETであって、IV 0.64dl

／g、 $T_m$  255℃、Sb触媒 100ppm含有、COOH基  
20当量／トン。

B-4：固相重合を施していないPETであって、IV 0.6  
2dl／g、 $T_m$  255℃、Sb触媒 100ppm含有、CO  
5OH基 50当量／トン。

B-5：固相重合を施していないPETであって、IPAを5m  
ol％共重合し、IV 0.81dl／g、 $T_m$  243℃、Sb  
触媒 100ppm含有、COOH基 18当量／トン。

B-6：固相重合を施していないPETであって、IPAを12  
10mol％共重合し、IV 0.65dl／g、 $T_m$  226℃、S  
b触媒 100ppm含有、COOH基 50当量／トン。

B-7：固相重合を施したPETであって、SEAを5mol％  
共重合し、IV 0.78dl／g、 $T_m$  239℃、Sb触媒 1  
00ppm含有、COOH基 25当量／トン。

15

## (2) 測定法

### A. 極限粘度 (IV)

フェノール／四塩化エタンの等質量混合溶媒を用いて、温度2  
0℃、濃度0.5g／dlで測定した溶液粘度から求めた。

### 20 B. エステル交換指数 (Ex)、PBTの残存指数 (Ea)

Varian社製、GEMINI 2000／300核磁気共鳴装  
置 (磁場強度7.05T) にて、 $^{13}\text{C}$  NMRの測定を行った。  
測定サンプルは、フィルム60～100mgを $\text{CF}_3\text{COOD}$ 溶媒

0.7mlに溶解したものをを用いた。エステル交換指数 (Ex) は、  
25 エステル交換に起因するピーク (図1) の積分値から、下記式によ

り求めた。

$$E_x = (S_{ab} + S_{ba}) / (S_{aa} + S_{bb} + S_{ab} + S_{ba}) \\ \times 100 (\%)$$

同様に P B T の残存指数 (E a) は、下記式により求めた

5

$$E_a = S_{aa} / (S_{aa} + S_{bb} + S_{ab} + S_{ba}) \\ \times 100 (\%)$$

C. 融点 (T m)、昇温結晶化ピーク温度 (T c)

P e r k i n E l m e r 社製の D S C を用い、20 °C / m i n  
で昇温した時の融点 (T m) および昇温結晶化ピーク温度 (T c)  
10 を測定した。フィルムの測定サンプルは、延伸フィルムを溶融後、  
100 °C / m i n 以上の速度で急冷して非晶状態としたものを用い  
た。

D. 熱ラミネート性

所定の温度に加熱した金属ロールと、シリコンゴムロールとの間  
15 に、試料フィルムと、厚みが 0.21 m m のティンフリースチール  
板とを重ね合わせて供給し、速度 20 m / m i n、線圧 4.9 × 1  
0<sup>4</sup> N / m で加熱接着し、2 s e c 後に氷水中に浸漬し、冷却して、  
ラミネート金属板としての積層体を得た。

得られた積層体から、幅 18 m m の短冊状の試験片 (端部はラミ  
20 ネートせず、ラミネートされた部分が M D に 8 c m 以上確保される  
ようにする) を T D 方向に 11 枚切り出した。

次に、この試験片のフィルム面に、J I S Z - 1522 に規定  
された粘着テープを貼り付け、島津製作所社製オートグラフで、1  
0 m m / m i n の速度で 180 度剥離試験を行い、その剥離強力を  
25 測定することにより、次の基準にしたがって接着性を評価した。

◎（熱ラミネート性良好）：10枚以上の試験片の剥離強力が2.9 N以上であるか、又は2.9 N以上でフィルムが破断。

○（熱ラミネート性普通）：5～9枚の試験片の剥離強力が2.9 N以上であるか、又は2.9 N以上でフィルムが破断。

## 5 E. 成形性

D. で得られたラミネート金属板のフィルム側を缶胴内面として、絞りしごき成形を行い、500 ml 相当の2ピース缶を成形した。得られた缶に1質量%食塩水を満たし、缶体を陽極にして6 Vの電圧をかけた時の電流値を測定し、ポリエステルフィルムの欠陥の程度を評価した。電流が多く流れるほど欠陥が多い。缶品位としては電流値が1 mA以下であることが好ましい。電流値が5 mA以上であるものを×（成形性不良）とした。

## F. 耐レトルト性

D. で得られたラミネート金属板を125℃で30 minレトルト処理した後のフィルムの状態を観察した。評価は、明らかな白化又は白斑が認められるものを×（耐レトルト性不良）、明らかではないが目視で識別可能程度の白化が認められるものを△（耐レトルト性に劣る）、目視では変化が認められないものを○（耐レトルト性良好）とした。

## 20 G. 耐衝撃性

D. で得られたラミネート金属板10枚を、(i) 125℃で30 minレトルト処理した後のもの、および、(ii) 125℃で30 minレトルト処理したうえで50℃雰囲気下で1ヶ月保存した後のもの、のそれぞれについて、5℃の雰囲気下において、1 kgの重り（先端は直径1/2 inchの球面）を50 cmの高さか

らフィルム面に落下させたときのフィルムの状態を観察し、次の基準により耐衝撃性を評価した。

×（不良）：1枚でも剥離または破断が目視で認められたもの。

△（やや劣る）：目視では剥離または破断は認められなかったが、  
5 硫酸銅水溶液に浸したときには金属の腐食が認められたものが3枚以上。

○（良）：目視では剥離または破断は認められず、硫酸銅水溶液に浸したときに腐食が認められたものが2枚以下。

◎（優良）：目視では剥離または破断は認められず、硫酸銅水溶液に浸しても10枚全て腐食が認められなかったもの。  
10

#### H. 保味保香性

E. で得られた2Pの500ml缶胴部を用いて、蒸留水500gを充填し、市販の202径アルミEO蓋を巻き締めてこれを密封し、125℃で30minレトルト処理を行った。次に、室温まで  
15 十分に冷却した後、内容物をパネラー50人に試飲してもらい、おい、味覚等が蒸留水と違いがないかを判断してもらって、その結果を次の基準に従って保味保香性の指標とした。ただし、E. の成形性の評価において×（成形性不良）の評価を受けたフィルムについては、保味保香性は、評価を実施せずに不合格と判定した。

20 ○（良好）：両者の違いを感知した人数が5人未満。

△（やや劣る）：両者の違いを感知した人数が5人以上10人未満。

×（不良）：両者の違いを感知した人数が10人以上。

#### I. 昇温結晶化指数（Cp）

25 P e r k i n E l m e r 社製 D S C を用い、J I S K 7 1 2 3

- 1 9 8 7 に準じて測定した。標準物質にはサファイアを使用した。測定サンプルは、延伸フィルムを熔融後、 $100^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 以上の速度で急冷して非晶状態としたものを用いた。結晶昇温化ピーク温度 ( $T_c$ ) が  $60 \sim 100^{\circ}\text{C}$  の範囲に入らなかったものについては、
- 5 この  $60 \sim 100^{\circ}\text{C}$  の範囲における最小値を昇温結晶化指数 ( $C_p$ ) として採用した。

#### J. 引張伸度 (%)

- 幅  $10\text{ mm}$ 、長さ  $10\text{ cm}$  のフィルム試料 ( $n = 5$  枚) を用いて、ASTM D 882 に規定される測定方法に準じて、昇温結晶化ピーク温度 ( $T_c$ ) での引張伸度を測定した。データは、MD と TD の最小値で示した。
- 10

#### (3) 実施例・比較例

##### 実施例 1 ～ 6、比較例 1 ～ 10

- 15 表 1 に示す組成のポリエステル (I) とポリエステル (II) とを配合するとともに、これに平均粒径  $1.1\text{ }\mu\text{m}$  のシリカを  $0.1$  質量% 添加含有させて、押出機で熔融混合し、Tダイ出口より押出し、急冷固化して未延伸フィルムを得た。

- 次いで、この未延伸フィルムの端部をテンター式同時二軸延伸機のクリップに把持し、 $60^{\circ}\text{C}$  の予熱ゾーンを走行させた後、温度  $80^{\circ}\text{C}$  で MD に  $3.0$  倍、TD に  $3.3$  倍で同時二軸延伸した。その後、TD の弛緩率を  $5\%$  として、温度  $150^{\circ}\text{C}$  で 4 秒間の熱処理を施した後、室温まで冷却して巻き取り、厚さ  $25\text{ }\mu\text{m}$  の二軸延伸フィルムを得た。
- 20

- 25 得られたフィルムから、上記の D. に記述した方法でラミネート

金属板を形成し、これを評価した。更に、D.の方法で得られたラミネート金属板のフィルムの成形性を、上記のE.に記載した方法で評価した。更にラミネート金属板の耐レトルト性、耐衝撃性、保味保香性を、夫々、F、G、Hに示す方法で評価した。上記のよう

5 にして得られたフィルムの諸物性と各評価結果を表2に示す。

表 1

	ポリエステルI				ポリエステルII				混合条件			延伸方法	延伸性	フィルム製造条件						
	成分	極限粘度	COOH基(当量/ト)	Tm(°C)	成分	極限粘度	COOH基(当量/ト)	Tm(°C)	I/II(質量%)	押出温度(°C)	滞留時間(分)			MD温度(°C)	倍率	TD温度(°C)	倍率	熱固定温度(°C)	膜厚(μm)	
実施例	1	A-4	0.94	12	223	B-3	0.64	20	255	50/50	270	6	同時二軸	良好	80	3	80	3.3	150	25
	2	A-2	1.22	7	223	B-2	0.75	15	255	55/45	275	6	同時二軸	良好	80	3	80	3.3	150	25
	3	A-1	1.4	5	223	B-2	0.75	15	255	60/40	280	6	同時二軸	良好	80	3	80	3.3	150	25
	4	A-3	1.08	7	223	B-2	0.75	15	255	75/25	275	5	同時二軸	良好	80	3	80	3.3	150	25
	5	A-8	0.92	18	217	B-3	0.64	20	255	60/40	270	6	同時二軸	良好	80	3	80	3.3	150	25
	6	A-5	0.9	35	223	B-5	0.81	18	243	50/50	285	8	同時二軸	良好	80	3	80	3.3	150	25
	7	A-4	0.94	12	223	B-3	0.64	20	255	50/50	270	6	逐次二軸	良好	55-60	2.8	80-90	3.6	150	25
	8	A-2	1.22	7	223	B-2	0.75	15	255	55/45	275	6	逐次二軸	良好	55-60	2.8	80-90	3.6	150	25
	9	A-8	0.92	18	217	B-3	0.64	20	255	60/40	270	6	逐次二軸	良好	55-60	2.8	80-90	3.6	150	25
	10	A-3	1.08	7	223	B-2	0.75	15	255	50/50	275	8	同時二軸	良好	80	3	80	3.3	150	25
	11	A-3	1.08	7	223	B-2	0.75	15	255	60/40	270	5	同時二軸	良好	80	3	80	3.3	150	25
	12	A-10	1.05	23	216	B-2	0.75	15	255	75/25	270	8	同時二軸	良好	80	2.8	80	3	150	20
	13	A-3	1.08	7	223	B-7	0.78	25	239	60/40	260	10	同時二軸	良好	80	3	80	3.3	150	25
比較例	1	A-2	1.22	7	223	B-2	0.75	15	255	35/65	280	8	同時二軸	良好	80	3	80	3.3	150	25
	2	A-4	0.94	12	223	B-3	0.64	20	255	85/15	280	6	同時二軸	良好	80	3	80	3.3	150	25
	3	A-6	0.8	15	223	B-3	0.64	20	255	50/50	275	6	同時二軸	良好	80	3	80	3.3	150	25
	4	A-4	0.94	12	223	B-3	0.64	20	255	50/50	280	10	同時二軸	良好	80	3	80	3.3	150	25
	5	-				B-5	0.81	18	243	0/100	270	6	同時二軸	良好	80	3	80	3.3	150	25
	6	A-3	1.08	7	223	B-5	0.81	18	243	30/70	270	6	同時二軸	良好	80	3	80	3.3	150	25
	7	A-5	0.9	35	223	B-6	0.65	50	226	60/40	275	6	同時二軸	良好	80	3	80	3.3	150	25
	8	A-8	0.92	18	217	B-4	0.62	50	255	60/40	275	8	同時二軸	良好	80	3	80	3.3	150	25
	9	A-9	0.95	30	204	B-2	0.75	15	255	50/50	275	6	同時二軸	良好	80	3	80	3.3	150	25
	10	A-7	0.65	50	223	B-1	0.9	10	255	55/45	280	8	同時二軸	良好	80	3	80	3.3	150	25
	11	A-4	0.94	12	223	B-3	0.64	20	255	85/15	280	6	逐次二軸	不良	55-60	2.8	80-90	3.6	150	25
	12	A-3	1.08	7	223	B-5	0.81	18	243	30/70	270	6	逐次二軸	良好	55-60	2.8	80-90	3.6	150	25
	13	A-8	0.92	18	217	B-4	0.62	50	255	60/40	275	8	逐次二軸	良好	55-60	2.8	80-90	3.6	150	25
	14	A-3	1.08	7	223	B-2	0.75	15	255	65/35	285	15	同時二軸	良好	80	3	80	3.3	150	25
15	A-4	0.94	12	223	B-3	0.64	20	255	60/40	280	10	同時二軸	良好	80	3	80	3.3	150	25	
16	A-3	1.08	7	223	B-2	0.75	15	255	20/80	280	8	同時二軸	良好	90	3	90	3.3	150	20	
17	A-4	0.94	12	223	B-3	0.64	20	255	60/40	280	12	同時二軸	良好	80	3	80	3.3	150	25	

表 2

	延伸フィルム										ラミネート金属板					ラミネート缶	
	融点 I/II(°C)	極限 粘度	エステル交換 指数(%)	COOH基 (当量/トン)	PBT残存 指数(%)	Tc (°C)	Cp(J/g °C)	引張伸度 (%)	引張強度 (°C)	熱安定性 (°C)	成形性 (mA)	耐衝撃 性(i)	耐衝撃 性(ii)	耐熱性	保味 保香性		
1	221/252	0.76	3	18	48	72	0.6	130	200	◎	0.8	◎	○	○	○		
2	221/251	0.92	4	12	52	70	0.5	140	200	◎	0.4	◎	◎	○	○		
3	222/251	0.99	5	10	57	70	0.2	150	200	○	0.5	◎	◎	○	○		
4	222/247	0.94	4	13	72	67	0.1	120	200	◎	0.8	◎	○	○	○		
5	214/251	0.77	3	21	54	68	0.2	120	200	◎	1	○	○	○	○		
6	218/239	0.81	6	28	56	69	0.3	130	200	◎	0.7	◎	○	○	○		
7	221/253	0.76	3	18	48	72	0.6	130	200	◎	0.7	◎	○	○	○		
8	220/252	0.92	4	12	52	70	0.5	150	200	◎	0.5	◎	◎	○	○		
9	214/251	0.77	3	21	54	68	0.2	130	200	◎	1	○	○	○	○		
10	221/253	0.86	6	17	46	71	0.2	140	200	◎	0.5	◎	◎	○	○		
11	221/250	0.91	3	15	58	68	0.6	130	200	◎	0.3	◎	◎	○	○		
12	214/246	0.94	5	26	67	65	0.1	120	200	◎	0.8	◎	○	○	○		
13	222/234	0.93	4	19	58	61	0.3	130	200	◎	0.5	◎	○	○	○		
1	215/247	0.86	7	23	31	72	0.1	130	200	○	0.8	△	×	○	○		
2	222/245	0.86	5	20	82	62	-0.3	70	200	◎	×	×	×	○	○	不合格	
3	221/252	0.67	4	19	47	70	0.2	110	200	◎	×	×	×	○	○	不合格	
4	211/237	0.71	10	30	54	75	-0.1	130	200	◎	×	△	×	△	△	不合格	
5	242	0.78	-	22	0	185	1.3	140	200	○	1.2	×	×	△	×		
6	218/241	0.85	5	18	27	76	0.5	130	200	◎	0.8	○	×	△	△		
7	223	0.75	4	45	58	67	0.3	130	200	◎	0.9	×	×	×	×		
8	213/250	0.72	6	34	52	69	0.1	120	200	◎	2.4	○	×	○	×		
9	198/252	0.8	4	28	41	65	0.3	120	200	◎	×	×	×	△	△	不合格	
10	211/238	0.68	9	45	50	69	-0.2	90	200	◎	×	×	×	○	○	不合格	
11	221/246	0.86	5	20	82	62	-0.3	60	200	◎	×	×	×	○	○	不合格	
12	218/242	0.85	5	18	27	76	0.5	130	200	◎	1.5	△	×	△	△		
13	213/252	0.72	6	34	52	69	0.1	130	200	◎	4.3	△	×	○	×		
14	205	0.82	15	35	56	75	-2	100	170	◎	×	×	×	○	○	不合格	
15	212/239	0.72	9	29	55	67	0.1	120	200	◎	×	△	△	○	○	不合格	
16	217/254	0.76	5	18	18	120	1.2	140	230	◎	4.1	×	×	△	×		
17	212/239	0.7	11	31	54	72	-0.5	110	200	◎	×	△	△	○	○	不合格	

実 施 例

比 較 例

## 実施例 7 ～ 9、比較例 1 1 ～ 1 3

表 1 に示す未延伸フィルムをロール式縦（MD）延伸機に導き、  
45℃から最終55℃まで予熱した後、55～60℃で2.8倍に  
縦延伸した。次に、これを室温に冷却後、連続的にテンター式横延  
5 伸機に導き、フィルムの両端をクリップで把持しながら75℃で予  
熱し、80℃から90℃まで暫時昇温しながら3.6倍に横延伸し  
た。その後、150℃で4秒間熱処理を行い、続いて4%の弛緩処  
理を行った後冷却して巻き取り、厚さ25μmの逐次二軸延伸フィ  
ルムを得た。

10 得られたフィルムから、実施例 1 と同様にラミネート金属板を形  
成して、同様に評価した。フィルムの諸物性およびその評価結果を  
表 2 に示す。

実施例 1 ～ 9 のフィルムは、熱ラミネート性、成形性、耐衝撃性、  
耐レトルト性、保味保香性に優れていた。これに対し、比較例 1 ～  
15 1 3 のフィルムでは、上記のすべての性能を満足するものはなかつ  
た。

## 比較例 1 4

表 1 に示すように、ポリエステル（A-3）65質量部と（B-  
2）35質量部をドライブレンドし、これをTダイを備えた押出機  
20 を用いて285℃でシート状に熔融押出し（滞留時間は15分）、  
表面温度18℃の冷却ドラムに密着させて冷却し、厚さ240μm  
の未延伸シートを得た。

得られた未延伸シートの端部をテンター式同時二軸延伸機のクリ  
ップに把持し、60℃の予熱ゾーンを走行させた後、温度80℃で  
25 MDに3.0倍、TDに3.3倍で同時二軸延伸した。その後、T

Dの弛緩率を5%として、温度150℃で4秒間の熱処理を施し、室温まで冷却して巻き取ることで、厚さ25μmの二軸延伸フィルムを得た。

得られたフィルムの各種の特性値を表2に示す。

#### 5 比較例15～16

原料樹脂の種類、配合比およびフィルムの製造条件を表1に示したように変更した。そしてそれ以外は比較例14と同様にして、各種フィルムを得た。

得られたフィルムの各種の特性値を表2に示す。

- 10 比較例14～16で得られたフィルムは、熱ラミネート性、成形性、耐衝撃性、耐レトルト性、保味保香性の全ての性能を満足するものはなかった。

#### 実施例10

- 15 ポリエステル(A-3)50質量部と(B-2)50質量部をドライブレンドし、これをTダイを備えた押出機を用いて275℃でシート状に熔融押出し(滞留時間は8分)、表面温度18℃の冷却ドラムに密着させて冷却し、厚さ240μmの未延伸シートを得た。

- 得られた未延伸シートの端部をテンター式同時2軸延伸機のクリップに把持し、60℃の予熱ゾーンを走行させた後、温度80℃で  
20 MDに3.0倍、TDに3.3倍で同時2軸延伸した。その後、TDの弛緩率を5%として、温度150℃で4秒間の熱処理を施し、次いで室温まで冷却して巻き取り、厚さ25μmの2軸延伸フィルムを得た。

- 25 フィルムの製造条件と得られたフィルムの各種の特性値を、表1と表2とに示す。

### 実施例 1 1 ～ 1 3、比較例 1 7

原料樹脂、配合比およびフィルムの製造条件を表 1 に示したよう  
に変更し、そのほかは実施例 1 0 と同様にして各種フィルムを得た。

5      フィルムの製造条件と得られたフィルムの各種の特性値を、表 1  
と表 2 とに示す。

実施例 1 0 ～ 1 3 で得られたフィルムは、熱ラミネート性、成形  
性、耐衝撃性、耐レトルト性に優れていた。これに対し、比較例 1  
7 のフィルムは、耐レトルト性以外の性能は満足し得るものではな  
かった。

## 請 求 の 範 囲

1. 金属板ラミネート用ポリエステルフィルムであって、ポリブチ  
レンテレフタレート又はこれを主体とするポリエステル（I）と、  
ポリエチレンテレフタレート又はこれを主体とするポリエステル  
5 （II）とがブレンドされており、ポリエステル（I）の含有量が  
80～40質量％、ポリエステル（II）の含有量が20～60質  
量％であり、フィルムが200～223℃にポリエステル（I）の  
融点を有するとともに、230～256℃にポリエステル（II）  
の融点を有し、フィルム全体の極限粘度が0.75以上である。

10

2. 請求項1に記載の金属板ラミネート用ポリエステルフィルムで  
あって、ポリエステル（I）とポリエステル（II）とのエステル  
交換指数が1～10％である。

15 3. 請求項2に記載の金属板ラミネート用ポリエステルフィルムで  
あって、ポリエステル（I）とポリエステル（II）とのエステル  
交換指数が2～7％である。

4. 請求項1から3までのいずれか1項に記載の金属板ラミネート  
20 用ポリエステルフィルムであって、末端カルボキシル基が30当量  
／トン以下である。

5. 請求項1から4までのいずれか1項に記載の金属板ラミネート  
用ポリエステルフィルムであって、ポリブチレンテレフタレートの  
25 残存指数が40～75％である。

6. 請求項 1 から 5 までのいずれか 1 項に記載の金属板ラミネート用ポリエステルフィルムであって、非晶状態からの昇温結晶化ピーク温度が 60 ～ 100 °C である。

5

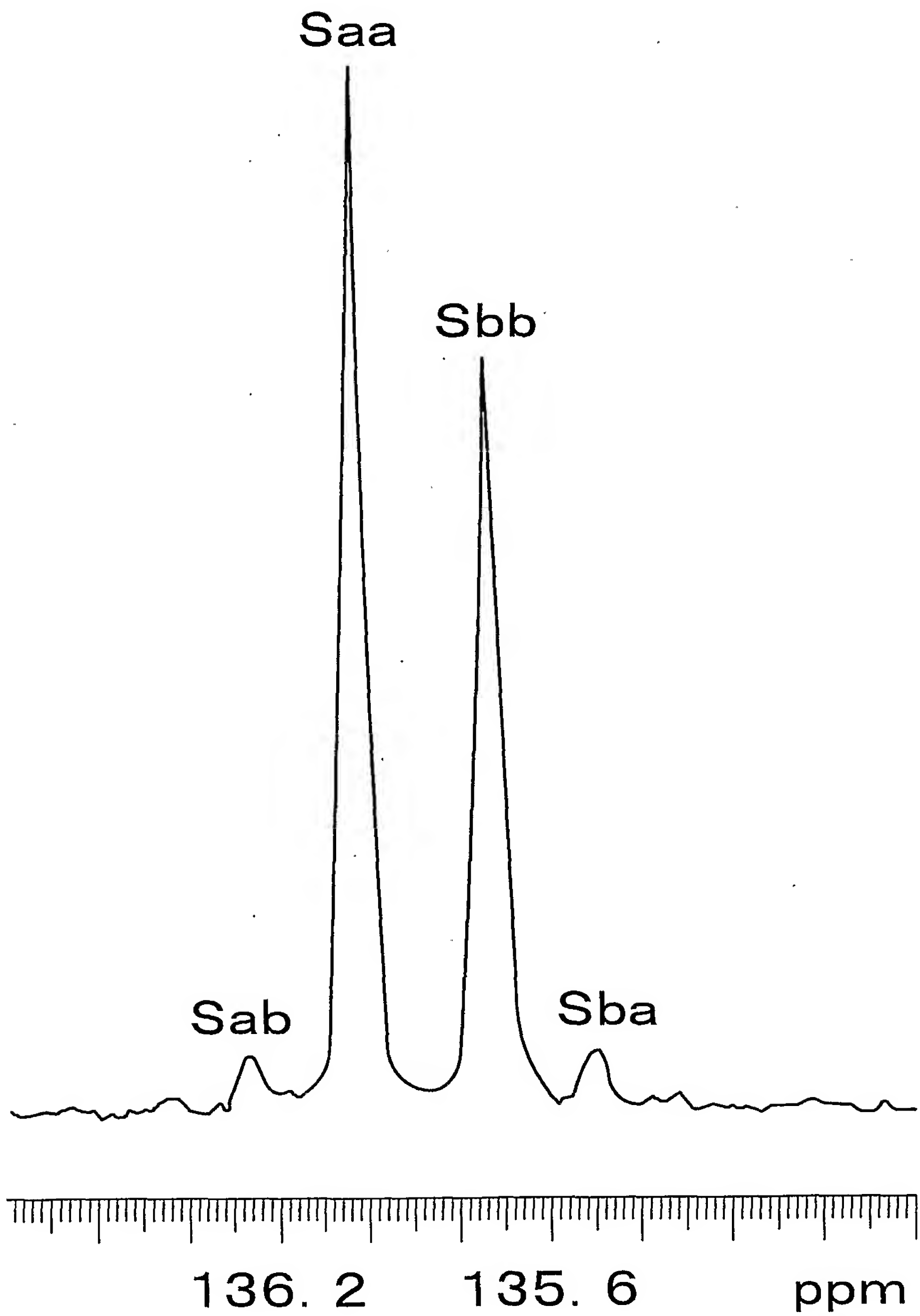
7. 請求項 1 から 6 までのいずれか 1 項に記載の金属板ラミネート用ポリエステルフィルムであって、60 ～ 100 °C での昇温結晶化指数が 0 J / g · °C 以上である。

10 8. 請求項 1 から 7 までのいずれか 1 項に記載の金属板ラミネート用ポリエステルフィルムであって、昇温結晶化ピーク温度での破断伸度が 100 % 以上である。

15 9. フィルムがラミネートされた金属板であって、請求項 1 から 8 までのいずれか 1 項に記載のポリエステルフィルムが、金属板に、直接加熱接着または接着剤を介して積層されている。

10. 金属容器であって、請求項 9 記載のフィルムがラミネートされた金属板が成形加工されたものである。

1 / 1  
FIG. 1



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/04475

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> C08L67/02, B32B27/36, C08J5/18 CFD

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> C08L67/00-67/02

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-2001	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2001
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2001	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2001

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 685509 A1 (Teijin Limited), 06 December, 1995 (06.12.95), page 9, line 53 to page 10, line 4 & WO 95/15993 A1	1-10

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
20 August, 2001 (20.08.01)

Date of mailing of the international search report  
04 September, 2001 (04.09.01)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> C08L67/02、B32B27/36、C08J5/18 CFD

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> C08L67/00-67/02

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-2001年

日本国公開実用新案公報 1971-2001年

日本国登録実用新案公報 1994-2001年

日本国実用新案登録公報 1996-2001年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	EP 685509 A1 (TEIJIN LIMITED) 6. 12月. 1995 (06. 12. 95)、第9頁第53行-第 10頁第4行&WO 95/15993 A1	1-10

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

20. 08. 01

国際調査報告の発送日

04.09.01

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

森川 聡



4J

9268

電話番号 03-3581-1101 内線 3456